

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-13041

⑫ Int.Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月17日
C 07 C 7/20		6692-4H	
11/167		6692-4H	
15/46		6692-4H	
// C 09 K 3/00		R-7537-4H	
C 10 G 29/20		6958-4H	審査請求 未請求 発明の数 8 (全4頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤

⑮ 特願 昭62-167846

⑯ 出願 昭62(1987)7月7日

⑰ 発明者 中島 定男 三重県四日市市別名6-6-9 伯東化学株式会社中央研究所内

⑱ 出願人 伯東化学株式会社 東京都新宿区新宿1丁目1番13号

明細書

1. 発明の名称

オレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

1. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分として含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

2. 予め水および／または水溶性有機溶剤中に溶解せしめて1ないし10重量%の溶液とした特許請求の範囲第1項に記載の抑制剤。

3. 予め鉛油中に溶解せしめて1ないし10重量%の溶液とした特許請求の範囲第1項に記載の抑制剤。

4. オレフィン類製造装置の運転停止時に該装置の内面処理を行なう特許請求の範囲第1ないし3項のいずれかの項に記載の抑制剤。

5. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に重合抑制剤および酸化防止

剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に重合抑制剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

6. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に酸化防止剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

7. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に界面活性剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

8. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に重合抑制剤および酸化防止

剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

9. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカブタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に重合抑制剤および界面活性剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

10. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカブタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に酸化防止剤および界面活性剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

11. ヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカブタン類、アルカノールアミン類およびジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分とし更に重合抑制剤、酸化防止剤および界面活性剤を含んでなることを特徴とするオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤。

-3-

件のために容易にかかるポリマーが生成、増殖し、精製操作上非常に好ましくない蒸留効率の低下や閉塞現象等の諸問題を引き起こし、通常の操作維持が困難になり、緊急に運転を停止せざるを得なくなることもよく経験されている。

かかるポリマー形成を防止する抑制剤について多数提案されているが、それらは装置の運転中に注入するものでありその大部分は取り扱いが困難であったり、あるものは精製されるオレフィン類の着色原因となったり又あるものは高価格であったり、実用にはいろいろ難点がある。それらの欠点が改良されていても、従来の抑制剤は清浄な装置ではかかるポリマーが形成する傾向を減少させるが、かかるポリマーの種子の存在下では効力がなくなるという重大な欠点を有するため、運転停止の上装置の一部を解放してポリマーを機械的に除去することがしばしば必要となっている。

C. 発明の目的

本発明の目的は、前述の従来技術に絡む問題点を解消することにある。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明はオレフィン類（少なくとも1個の二重結合を有する炭化水素のすべておよびそれらの誘導体を総称する）の製造装置、特に精留装置内部にポリマー類が付着堆積する障害を予防し抑制するためには該装置の内面処理を行なうポリマー成長抑制剤に関する。

B. 従来の技術

蒸留操作等でオレフィン類が精製される際に、自然重合反応にて装置内に好ましからざるポリマーが付着することがよくある。この付着物は、外観の故にポップコーン・ポリマーとして知られるオレフィン類が高度に重合した溶剤に不溶性ポリマーである。モノマーの存在下でかかるポリマーは無限に自然増殖する性質を有しており、従ってかかるポリマーの種が一度生じると、それが核となって急速に大塊のポリマーになる。

特にオレフィン類を精製する装置の熱交換器、蒸留塔のトレー、配管等にはその発生しやすい条

-4-

本発明者らはかかるポリマーの発生、付着、成長、堆積機構を探究した結果、以下の事実が判明した：

アクリル酸メチル等のアクリル酸エステルやステレン塩化ビニル等のオレフィンやブタジエン等のジオレフィンを含む多くのモノマーは、製造工程中や回収工程中の精製装置において、温度、モノマー濃度、蒸気と液相の共存、湿気、微量の酸素、鉄錆びなどポップコーン重合を起こしやすい条件が揃っているので、容易にポリマーを生成し始め、生成したポリマーを種子として急速に増殖し短時間で大塊なポリマーで装置内が汚染される。

装置内のポリマーによる汚染は、前述のように精製操作上好ましくないのでポリマーで配管等が閉塞された緊急運転停止時は無論、保安上の定期点検による運転休止時に可能な限りポリマーを装置より除去する努力が払われている。かかるポリマーが急速に増殖する理由は、ポリマーが成長するにつれ、ポリマー内部にラジカル活性点が新生され、新生のラジカル活性点よりポリマーが成長

-6-

していくためである。さらに、驚くべきことに、ポリマーに内在する(ラジカル)活性点は長寿命で、運転休止時に大気にさらされたポリマーが運転再開時にモノマーと接触すると、ポリマーに内在の活性点を起点に再び成長、増殖する性質を有している。

主に、精製操作上の理由で、装置休止時に装置内よりポリマーを除去する操作は一般に行なわれていることであるが、完全に除去することは实际上不可能であり、除去されず残存するポリマーが引き金となって、精製操作上好ましくない諸問題を再発することとなる。

本発明者らは、ポリマー内のかかるラジカル活性点を失活させることに研究を傾注し、これに適する種々の薬剤とその使用方法を探求した結果、本発明を完成するに至った。

D. 発明の構成

本発明のオレフィン類製造装置内部のポリマー成長抑制剤はヒドロキシルアミン類、オキシム類、メルカプタン類、アルカノールアミン類およびジ

-7-

に該装置内部をこの溶液で充満させることによって容易に該装置の内面処理を行ないポリマー成長抑制に寄与することができる。この充満浸漬時間は24時間程度で充分目的が達せられるが、ポンプを用いて抑制剤を該装置内に循環したり抑制剤をスプレー塗布する等して抑制剤の使用量を低減させ、もしくは処理効果を高めて処理時間を短縮することも可能である。内面処理終了後は抑制剤を装置から抜き出して回収系に送り、装置内に少量残留する抑制剤は必要に応じて水、本抑制剤の溶剤として用いた水溶性有機溶剤もしくは鉛油で洗浄することによって容易に除去できる。抑制剤除去後は装置に原料を供給して通常の運転操作により支障なく正常運転を開始することができる。

本発明の抑制剤に、重合抑制剤・酸化防止剤および界面活性剤のうちの1種もしくは2種以上の組合せからなる薬剤を添加して抑制剤の効力を増強することができる。

本発明の抑制剤に添加する重合抑制剤及び/又は酸化防止剤としてはハイドロキノン、p-t-ブ

アミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を主成分として構成される。

本発明の抑制剤に用いるヒドロキシルアミン類 $R_2N > N-OH$ としてはヒドロキシルアミン、 N,N' -ジエチルヒドロキシルアミン、オキシム類 $R_2C > C=N-OH$ としてはキノンオキシム、シクロヘキサンオキシム、メルカプタン類 $R-SH$ としてはオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、2-メルカプトベンツイミダゾール、アルカノールアミン類としてはモノ、ジ、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジアミン NH_2-R-NH_2 としてはヒドラジン、エチレンジアミン、p-フェニレンジアミン等々がそれぞれ挙げられる。

本発明の抑制剤は予め水および/またはアルコールによって代表される水溶性有機溶剤または鉛油に溶解せしめて1~10重量%、好ましくは1~5重量%の溶液として調製しておき、定期保全管理のためのオレフィン類製造装置の運転停止時

-8-

チルカテコール、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

本発明の抑制剤に添加する界面活性剤は、抑制剤の浸透性や潤滑性を高めるのに有効であり、好適例としてブルロニック型、テトロニック型、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物等が挙げられる。

E. 実施例

以下の実施例により本発明の好適な実施態様の構成と効果をさらに具体的に説明する。

実施例-1

ブタジエン精製プラント熱交換器からのポップコーン・ポリマーの粒子の0.2gの試料を予め、本発明の抑制剤中に室温で24時間浸し、ポリマー粒子を適当な溶媒で洗い、該抑制剤を除去処理し、精製ステレン20gを含む容量100mlの耐圧容器に入れる。容器内を窒素で満たし、60℃の恒温槽に6日間保持した後、得られるポリマー重量を測定する。比較のため前述の抑制剤処理を行なわないポリマー粒子についても同じに実施す

表-1

表-1に得られた結果を示す。

実施例-2

1,3-ブタジエンの20gを試料とし恒温槽内
保持日数を14日間とした以外は実施例-1と同
一操作にて行なった実験結果を表-2に示す。

(以下余白)

	本発明の抑制剤	成長ポリマー量, g
実 施 例	ヒドロキシルアミン (1%)	0.7
	キノンオキシム (1)	2.6
	オクチルメルカバタン (1)	7.8
	モノエタノールアミン (1)	4.4
	ヒドラジン (1)	3.2
比 較 例	ヒドロキシルアミン (0.5)	0.2
	モノエタノールアミン (0.5)	
	キノンオキシム (0.5)	1.7
	ハイドロキノン (0.5)	
	モノエタノールアミン (0.5)	1.2
比 較 例	ヒドラジン (0.5)	
	p-ニトロソフェノール (1)	12.4
比 較 例	t-ブチルカテコール (1)	15.3
	ハイドロキノン (1)	16.2
無処理		20

表-2

	本発明の抑制剤	成長ポリマー量, g
実 施 例	ヒドロキシルアミン (1%)	0
	キノンオキシム (1)	0
	オクチルメルカバタン (1)	0
	モノエタノールアミン (1)	0
	ヒドラジン (1)	0
比 較 例	ヒドロキシルアミン (0.5)	0
	モノエタノールアミン (0.5)	0
	キノンオキシム (0.5)	0
	ハイドロキノン (0.5)	0
	モノエタノールアミン (0.5)	0
比 較 例	ヒドラジン (0.5)	
	p-ニトロソフェノール (1)	1.8
	t-ブチルカテコール (1)	1.5
	ハイドロキノン (1)	1.6
無処理		2.2

F. 発明の効果

本発明の抑制剤によれば、既存の製造装置を改
造したり運転操作条件を変更することなく、該裝
置内に付着するポリマーの発生を減少することが
可能となり、従来方法に比べ運転操作は安全かつ
簡便になるばかりでなく、運転操作に常用される
抑制薬品費と装置運転費の節減に結びつくと共に、
装置の保守管理及び生産性向上に少なからぬ効果
を奏するものと期待される。

特許出願人 伯東化学株式会社